

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

AJ

(c)  
3874

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-232079

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/26			H 0 5 B 33/26	
H 0 1 B 1/16			H 0 1 B 1/16	A

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平8-36236

(22) 出願日 平成8年(1996)2月23日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 東海林 弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 中村 浩昭

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 有機EL素子については、電力変換効率が高く、均一発光性に優れ、かつ、素子寿命の長い素子の開発が望まれている。

【解決手段】 陽極と、有機発光材料を含有する発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層と、陰極とが基板上に順次積層されている有機EL素子の前記陰極を、アルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属を該アルカリ金属と該アルカリ土類金属との総量で0.5~5 at%含有する厚さ5~50 nmの合金領域と仕事関数3.0 eV以上の金属からなる上部金属領域との2つの領域を前記有機物層側からみてこの順に順次設けることによって形成し、かつ、当該陰極における酸素の存在濃度を1 at%以下にする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と、有機発光材料を含有する発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層と、陰極とが基板上に順次積層されている有機EL素子において、前記陰極は、アルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属を該アルカリ金属と該アルカリ土類金属との総量で0.5～5at%含有する厚さ5～50 nmの合金領域と仕事関数3.0 eV以上の金属からなる上部金属領域との2つの領域が、前記有機物層側からみて順次形成されてなり、該陰極における酸素の存在濃度が1at%以下であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 合金領域が、アルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とのうちでアルカリ金属のみを含有する合金からなり、前記アルカリ金属がリチウム(Li)である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】 合金領域が、アルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とのうちで仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属のみを含有する合金からなり、前記アルカリ土類金属がカルシウム(Ca)である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項4】 合金領域が、アルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とのうちで仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属のみを含有する合金からなり、前記アルカリ土類金属がストロンチウム(Sr)である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項5】 上部金属領域を形成している金属が、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)および錫(Sn)からなる群より選ばれた1種の単体金属または前記群より選ばれた2種以上の金属同士の混合物からなる、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【請求項6】 合金領域が、四重極質量分析計でガス成分の分圧を測定したときに酸素ガスの分圧が水ガスの分圧の5%以下である真空環境下で形成されたものである、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【請求項7】 合金領域が、四重極質量分析計でガス成分の分圧を測定したときに水素ガスの分圧が水ガスの分圧よりも大きい還元性雰囲気下の真空環境下で形成されたものである、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【請求項8】 合金領域が、クライオポンプまたはトラップ機構を備えた製膜装置によって形成されたものである、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機エレクトロルミ

ネッセンス（以下、「エレクトロルミネッセンス」を「EL」と略記する。）素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明の目的】 有機EL素子は、陽極と、有機発光材料を含有する発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層と、陰極とが順次積層された構造をなしている。前記の有機物層が単層構造である場合には、当該有機物層は発光層からなり、前記の有機物層が多層構造である場合には、当該有機物層は陽極側から順に正孔注入層－発光層、発光層－電子注入層または正孔注入層－発光層－電子注入層等の層構成をなしている。

【0003】 上記の構造をなしている有機EL素子では、陽極から直接または正孔注入層を介して発光層に注入された正孔と陰極から直接または電子注入層を介して発光層に注入された電子とが再結合することによって発光を生じる。このような発光機構に基づく有機EL素子の発光特性を向上させるための手段としては、有機発光材料や注入材料（正孔注入材料、電子注入材料）の改良、陰極材料の選択や改良等が知られている。これらのうち、陰極材料の選択や改良は、陰極から直接または電子注入層を介して発光層に注入される電子の注入効率を改善し、これによって発光特性の向上を図ろうとするものである。発光層への電子の注入効率を改善するうえからは、有機物層（発光層または電子注入層）の電子伝導率に陰極から電子を注入する際の注入障壁を下げることに望ましく、そのため、陰極材料として仕事関数の小さい金属を用いることが検討されている。

【0004】 有機EL素子用の陰極として現在最も用いられているものは、アルカリ土類金属の1つであるマグネシウム(Mg)を電子注入金属として用い、銀(Ag)等を安定化金属として用いたMg系電極であるが、Mgよりも更に仕事関数が小さく電子注入性に優れている他のアルカリ土類金属、あるいはアルカリ金属を利用して陰極を形成することについても検討されている。

【0005】 例えば特開昭60-165771号公報には、Al、Ca、Mg、Be等の軽金属を母金属とし、当該母金属にアルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs)の少なくとも1種を1～99重量%含有させた合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子が開示されている。

【0006】 また、特開平4-212287号公報には、アルカリ金属元素以外の金属(Mg、Al、In、Sn、Zn、Zr、Ag等)にアルカリ金属元素(Li、Na、K等)を6モル%以上含有させた合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子、および、前記の合金からなる層の上に更にMg、Sn、Al、In、Ni、Cu、Ag、Au、Pt、Zn等からなる難腐食性金属層を設けることによって二層構造の陰極を形成した有機EL素子が開示されている。

【0007】そして、特開平5-121172号公報には、(1) アルミニウム100重量部に対してリチウムを0.01~0.1重量部含む合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子、(2) 上記(1)の合金陰極上にアルミニウムまたはマグネシウムからなる保護電極を設けることによって二層構造の陰極を形成した有機EL素子、(3) マグネシウム100重量部に対してストロンチウムを10~25重量部含む合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子、(4) 上記(3)の合金陰極上にアルミニウムまたはマグネシウムからなる保護電極を設けることによって二層構造の陰極を形成した有機EL素子、(5) アルミニウムまたはマグネシウム1000重量部に対してリチウムを50重量部以下含む合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子、(6) 上記(5)の合金陰極上にアルミニウムまたはマグネシウムからなる保護電極を設けることによって二層構造の陰極を形成した有機EL素子、(7) アルミニウムまたはマグネシウム1000重量部に対してストロンチウムを400重量部以下含む合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子、および(8) 上記(7)の合金陰極上にアルミニウムまたはマグネシウムからなる保護電極を設けることによって二層構造の陰極を形成した有機EL素子、が開示されている。

【0008】しかしながら、陰極材料として単にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を利用するだけでは、電力変換効率が高く、均一発光性に優れ、かつ、素子寿命の長い有機EL素子を得ることは困難である。

【0009】本発明の目的は、電力変換効率が高く、均一発光性に優れ、かつ、素子寿命の長いものを容易に得ることができる有機EL素子を提供することにある。

【0010】

【目的を達成するための手段】上記の目的を達成する本発明の有機EL素子は、陽極と、有機発光材料を含有する発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層と、陰極とが基板上に順次積層されている有機EL素子であり、前記陰極は、アルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属を該アルカリ金属と該アルカリ土類金属との総量で0.5~5at%含有する厚さ5~50 nmの合金領域と仕事関数3.0 eV以上の金属からなる上部金属領域との2つの領域が、前記有機物層側からみて順次形成されてなり、該陰極における酸素の存在濃度が1at%以下であることを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、上述したように、当該有機EL素子を構成している陰極が特定の合金領域と上部金属領域との2つの領域からなり、当該陰極における酸素の存在濃度が1at%以下である点に最大の特徴があるので、まずこの陰極について説明する。

【0012】本発明の有機EL素子を構成している陰極は、厚さ5~50 nmの合金領域と上部金属領域とが後述する有機物層側からみてこの順で順次形成されてなる。ここで、前記の合金領域の厚さが5 nm未満では、膜としての形態が不完全であることから場所によっては製膜されていない可能性があり、また、製膜の再現性の面からも問題がある。一方、前記の合金領域の厚さが50 nmを超えると、当該合金領域に含まれているアルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属が陰極表面近くまで分布することになり、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の量にもよるが、これらのアルカリ金属またはアルカリ土類金属において酸化等の劣化が進行しやすくなる。したがって、前記の合金領域の厚さは5~50 nmとする。合金領域の厚さは、膜としての形態維持、製膜の再現性、酸化耐性等、性能（電子注入性）保持の観点から、10~30 nmであることが特に好ましい。

【0013】当該合金領域は、アルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属を当該アルカリ金属と当該アルカリ土類金属との総量で0.5~5at%含有する合金からなる。ここで、本発明で各元素についていう「仕事関数」の値は『J. Appl. Phys. 第48巻』（1977年）の第4729頁に記載されているデータに基づくものである。

【0014】アルカリ金属の具体例としては、リチウム（Li；仕事関数2.9 eV）、ナトリウム（Na；仕事関数2.75 eV）、カリウム（K；仕事関数2.3 eV）、ルビジウム（Rb；仕事関数2.16 eV）およびセシウム（Cs；仕事関数2.14 eV）が挙げられる。また、仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の具体例としては、カルシウム（Ca；仕事関数2.87 eV）、ストロンチウム（Sr；仕事関数2.59 eV）およびバリウム（Ba；仕事関数2.7 eV）が挙げられる。

【0015】合金領域を形成する合金には、アルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とのうちで前記のアルカリ金属のみを1種または複数種含有させてもよいし、前記のアルカリ土類金属のみを1種または複数種含有させてもよいし、前記アルカリ金属の1種または複数種と前記のアルカリ土類金属の1種または複数種をそれぞれ含有させてもよい。

【0016】ただし、いずれの場合でも、上記の合金（合金領域）に含有させるアルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属との総量は、0.5~5at%の範囲内とする。前記のアルカリ金属と前記のアルカリ土類金属との総量が0.5at%未満では、電子注入性を担う低仕事関数金属（前記のアルカリ金属および前記のアルカリ土類金属）の含有量が少なすぎて電子注入性が不十分になり、また、合金組成の再現性ひいては素子性能の再現性が低下する。一方、前記のアルカリ金属

と前記のアルカリ土類金属との総量が5at%を超えると、活性な金属であるこれらのアルカリ金属およびアルカリ土類金属が多すぎて素子の酸化耐性が低下すると共に、無発光点が増える等、発光の均一性が低下する。前記のアルカリ金属とアルカリ土類金属との総量は1~3at%であることが特に好ましい。

【0017】また、上記の合金（合金領域）におけるアルカリ金属と仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属との総量の含有量は、後述する有機物層側から上部金属側にかけて実質的に均一であってもよいが、有機物層側から上部金属側にかけて漸次、高濃度から低濃度へ変化していることが好ましい。このとき、有機物層との界面およびその近傍における前記含有量は10at%程度という高濃度であってもよい。

【0018】一方、上記の合金（合金領域）におけるアルカリ金属および仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属以外の金属成分（以下「第2金属」という。）としては、アルカリ金属および仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属の種類に応じて、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、鉛（Pb）、錫（Sn）等、種々の金属を1種または複数種利用することができるが、膜性が良好な合金になるものほど好ましい。アルカリ金属と第2金属との好ましい組み合わせとしては例えば下記(i)~(ii)のものが挙げられ、仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属と第2金属との好ましい組み合わせとしては例えば下記(i)~(iii)のものが挙げられる。

【0019】・アルカリ金属と第2金属との好ましい組み合わせ

(i) アルカリ金属がLiである場合

第2金属としてはAl、Mg、Ag、Au、Cu、Zn、PbまたはSnを用いることが好ましく、なかでもAl、Zn、PbまたはSnを用いることが好ましい。

(ii) アルカリ金属がNa、K、CsまたはRbである場合

第2金属としてはAl、MgまたはAgを用いることが好ましく、なかでもAlまたはMgを用いることが好ましい。

【0020】・アルカリ土類金属と第2金属との好ましい組み合わせ

(i) アルカリ土類金属がCaである場合

第2金属としてはAl、Mg、Ag、Cu、Zn、PbまたはSnを用いることが好ましく、なかでもAlまたはMgを用いることが好ましい。◎

(ii) アルカリ土類金属がSrである場合

第2金属としてはAl、Mg、Au、Ag、Cu、Zn、PbまたはSnを用いることが好ましく、なかでもAlまたはMgを用いることが好ましい。

(iii) アルカリ土類金属がBaである場合

第2金属としてはAl、Mg、Ag、Cu、Zn、PbまたはSnを用いることが好ましく、なかでもAl、Mg、SnまたはPbを用いることが好ましい。上記の合金領域の形成方法については後述する。

【0021】本発明の有機EL素子を構成している陰極は、後述する有機物層側からみて、上述した合金領域と上部金属領域とがこの順で順次形成されてなる。そして、前記の上部金属領域は仕事関数3.0eV以上の金属からなる。

【0022】ここで、仕事関数3.0eV以上の金属の具体例としては、アルミニウム（Al；仕事関数4.28eV）、マグネシウム（Mg；仕事関数3.66eV）、金（Au；仕事関数5.1eV）、銀（Ag；仕事関数4.26eV）、銅（Cu；仕事関数4.65eV）、亜鉛（Zn；仕事関数4.33eV）、鉛（Pb；仕事関数4.25eV）、錫（Sn；仕事関数4.42eV）等が挙げられる。

【0023】上部金属領域は、仕事関数が3.0eV以上である1種の金属のみによって形成してもよいし、仕事関数が3.0eV以上である2種以上の金属同士の混合物（固溶体、合金を含む。）によって形成してもよい。いずれの場合でも、陰極全体の膜性には良好なものが要求されるので、当該上部金属領域の下地である前述の合金領域の組成を勘案して、膜性の良好な上部金属領域が形成されるようにその組成を適宜選択する。合金領域と上部金属領域との好ましい組み合わせとしては、例えば下記(a)~(g)のものが挙げられる。

【0024】(a) 合金領域の組成がAl-Liである場合

上部金属領域はAl、Mg、Ag、Au、Cu、Zn、PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl、Ag、PbまたはSnからなることが好ましい。

(b) 合金領域の組成がPb-Liである場合

上部金属領域はAl、Mg、Ag、Au、Cu、Zn、PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl、Ag、PbまたはSnからなることが好ましい。

(c) 合金領域の組成がSn-Liである場合

上部金属領域はAl、Mg、Ag、Au、Cu、Zn、PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl、Ag、PbまたはSnからなることが好ましい。

(d) 合金領域の組成がMg-Naである場合

上部金属領域はAl、Mg、Ag、Au、Cu、Zn、PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl、MgまたはAgからなることが好ましい。

【0025】(e) 合金領域の組成がAl-Caである場合

上部金属領域はAl、Mg、Ag、Au、Cu、Zn、PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAlまたはAgからなることが好ましい。

(f) 合金領域の組成がAl-Srである場合

上部金属領域はAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAlまたはAgからなることが好ましい。

(g) 合金領域の組成がMg-Srである場合

上部金属領域はAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl, MgまたはAgからなることが好ましい。

【0026】上述した上部金属領域の厚さは特に限定されるものではないが、その厚さがあまりに薄いとその下部に位置する前述の合金領域を保護する能力に欠け、合金領域に含有されているアルカリ金属や仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の存在により劣化が進行しやすくなる。一方、その厚さがあまりに厚いと製膜時の熱によって素子が損傷を受けやすくなる。これらの理由から、上部金属領域の厚さは、その組成に応じて、概ね50~300 nmとすることが好ましく、概ね100~200 nmとすることが特に好ましい。上部金属領域の形成方法については後述する。

【0027】本発明においては、前述した合金領域と上述した上部金属領域との2つの領域からなる陰極における酸素の存在濃度を、前述のように1 at%以下とする。ここで、本発明でいう「陰極における酸素の存在濃度が1 at%以下」とは、陰極中の任意の場所で測定した酸素の存在濃度が1 at%以下であることを意味する。また、本明細書でいう「合金領域における酸素の存在濃度が1 at%以下」とは、合金領域中の任意の場所で測定した酸素の存在濃度が1 at%以下であることを意味し、「上部金属領域における酸素の存在濃度が1 at%以下」とは、上部金属領域中の任意の場所で測定した酸素の存在濃度が1 at%以下であることを意味する。

【0028】陰極、特に合金領域における酸素の存在濃度が1 at%を超えると、有機EL素子に無発光点が生じ易くなり、無発光点が生じた場合には当該無発光点が素子の連続駆動に伴って増加、拡大することから、有機EL素子の均一発光性、輝度および素子寿命がそれぞれ低下する。

【0029】本発明の有機EL素子では、前述した合金領域と上部金属領域との2つの領域からなる陰極における酸素の存在濃度が1 at%以下と低いので、アルカリ金属や仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属が実質的に酸化をうけていない状態で前記の合金領域に含有されている素子を容易に得ることができる。アルカリ金属や仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属が酸化をうけていなければ、これらの金属の電子注入性は高く、また、これらの金属の総量の含有量が0.5~5 at%という特定の量であることから、このような有機EL素子は電力変換効率が高く、また、無発光点が著しく少ない。したがって本発明の有機EL素子は、電力変換効率が高く、また、無発光点が著しく少ないものを容易に得ることができる有機EL素子である。無発光点が著しく

少ないということは、均一発光性に優れていることを意味する。さらに、前記の合金領域の外側に仕事関数3.0 eV以上の金属からなる上部金属領域が形成されていることから、当該上部金属領域によって合金領域中のアルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属が保護される。その結果として、上述した陰極を備えている本発明の有機EL素子は、素子寿命の長いものを容易に得ることができる有機EL素子である。

【0030】上述の特性を有する本発明の有機EL素子は、ページャーや腕時計の表示用バックライト等の面光源、あるいは有機EL表示装置用の表示パネルの構成部材や画素等として好適である。

【0031】なお、本発明でいう「合金領域の組成」は、次のようにして分析したものを意味する。すなわち、基板上に陽極、有機物層および陰極をこの順で順次形成して有機EL素子を得、この有機EL素子の陰極表面から有機物層側へ向けて一定のスパッタレートでその表面をArイオンガンによりスパッタし、その際、ある一定の深さ毎に表面の組成をオージェ電子分光法(AES)および二次イオン質量分析法(SIMS)によって分析し(AESおよびSIMSによって、いわゆるデプスプロファイルの測定を行う。)、その結果に基づいて求めた組成を意味する。

【0032】このとき、AESではat%レベルで、含有金属の組成および不純物の同定を行う。またSIMSでは、目的とする組成の合金領域と同一の構成元素からなるが組成比が異なる合金インゴットを数種類あらかじめ作製し、組成が既知であるこれらの合金インゴットについてその組成をSIMSで分析して、アルカリ金属と第2金属とのシグナルカウント比および仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属と第2金属とのシグナルカウント比を求め、これらのシグナルカウント比と実際の組成比との検量線をそれぞれ作成しておく。そして、有機EL素子についてのSIMSデプスプロファイルから、前記の各検量線に従って前記アルカリ金属および前記アルカリ土類金属についてのデプスプロファイルを求める(検量線法)。SIMSで定量性を議論するためには、検量線の作成に用いた前記の合金インゴット中に前記のアルカリ金属、アルカリ土類金属および第2金属の他に元素が含まれていないことが必要である(マトリックス効果)ので、この条件を確認するためにAESによる測定を併用して合金以外の成分が含まれていないことを確認したうえで、SIMSによる定量結果を議論する。SIMSによって上述のようにして求められる組成比の妥当性は、陰極全体を溶出させてICP分析(誘導結合プラズマ発光分光分析)から求めた陰極全体における平均濃度により確認した。

【0033】本発明の有機EL素子を構成する上述の陰極は、後述する有機物層上に合金領域を形成した後に当該合金領域上に上部金属領域を形成するか、上部金属領

域を形成した後に当該上部金属領域上に合金領域を形成する（この場合には合金領域上に後述する有機物層が形成される。）ことによって、作製することができる。合金領域および上部金属領域は、それぞれ真空蒸着法（抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、高周波誘導加熱法、ホットウォール蒸着法等）、分子線エピタキシー法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム蒸着法、スパッタリング法等、種々の方法によって形成することができる。合金領域あるいは2成分以上からなる上部金属領域を例えば真空蒸着法によって形成する場合、当該真空蒸着は一元蒸着であってもよいし二元以上の多元同時蒸着であってもよい。同様のことは、合金領域あるいは2成分以上からなる上部金属領域を真空蒸着法以外の方法によって形成する場合についてもいえる。

【0034】いかなる方法によって陰極を形成する場合でも、有機物層上への合金領域の形成から当該合金領域上に上部金属領域を形成するまでの間に、または、合金領域の形成から当該合金領域上に有機物層を形成するまでの間に前記の合金領域が酸化することや素子ヘダストが混入すること等を防止するうえから、合金領域と上部金属領域とを互いに異なる方法によって形成するよりも、合金領域と上部金属領域とを同じ方法、実用的には同一の装置によって、連続的に形成することが好ましい。ここで、本明細書でいう「合金領域と上部金属領域とを連続的に形成する」とは、合金領域の形成から当該合金領域上に上部金属領域を形成するまでの間に、または、合金領域の形成から当該合金領域上に有機物層を形成するまでの間に合金領域が空気に触れないようにして、合金領域および上部金属領域もしくは有機物層の形成を順次行うことを意味する。

【0035】上で例示した方法によって合金領域を形成するにあたっては、当該合金領域における酸素の存在濃度を1at%以下にするうえから、下記（I）または（II）のようにして製膜を行うことが好ましい。

（I）製膜時の雰囲気気的全圧（以下「蒸着時真空度」という。）が $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ Torrである真空環境下で製膜を行う場合には、(i) 前記雰囲気気中の水ガスの分圧を四重極質量分析計の測定値で概ね $3.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-6}$ Torrとし、かつ、当該雰囲気気中の酸素ガスの分圧を四重極質量分析計の測定値で前記水ガスの分圧の5%以下にして製膜を行うか、または、(ii) 前記雰囲気気中の水素ガスの分圧を四重極質量分析計の測定値で概ね $4.0 \times 10^{-7} \sim 4.0 \times 10^{-6}$ Torrとし、かつ、当該雰囲気気を、水素ガスの分圧が四重極質量分析計の測定値で水ガスの分圧よりも高い還元性雰囲気にして製膜を行う。

（II）蒸着時真空度が $5 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-7}$ Torrである高真空ないし超高真空環境下で製膜を行う。

【0036】上記（I）または（II）のようにして合金領域の製膜を行った場合でも、製膜基板へのアルカリ金

属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の入射頻度が酸素や水の入射頻度よりも高くなる製膜条件であった場合には、酸素の存在濃度が1at%以下である合金領域を形成することが困難になる。

【0037】例えば、蒸着時真空度を $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ Torrとした一元の真空蒸着法によって合金領域を形成する場合には、水晶振動子式膜厚計によって測定した蒸着速度（以下同じ。）を $0.005 \sim 10$  nm/sとすることにより、所望の金属組成比の合金領域を後述する有機物層上に安定に形成することができるが、蒸着時真空度を $5 \times 10^{-6}$ Torrよりも高い圧力にして $0.5 \sim 2$  nm/sの蒸着速度で製膜を行うと、酸素の存在濃度が1at%以下である所望金属組成比の合金領域を後述する有機物層上に形成することが困難になる。また、蒸着時真空度を $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ Torrとした多元の真空蒸着法によって合金領域を形成する場合には、当該合金領域に含有させようとするアルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の蒸着速度を $0.005 \sim 0.1$  nm/s程度とすることにより、所望の金属組成比の合金領域を後述する有機物層上に安定に形成することが可能になるが、蒸着時真空度を $1.0 \times 10^{-6}$ Torrよりも高い圧力にして $0.005 \sim 0.01$  nm/sの蒸着速度で製膜を行うと、酸素の存在濃度が1at%以下である所望金属組成比の合金領域を後述する有機物層上に形成することが困難になる。

【0038】したがって、合金領域を形成するにあたっては、基板へのアルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の入射頻度および基板への酸素や水の入射頻度も考慮して、製膜条件を適宜選択する。一元の真空蒸着法または多元の真空蒸着法によって合金領域を形成する際に上記の蒸着速度を維持するためには、 $0.5^\circ\text{C}$ 以下の精度で蒸発源温度を監視制御することが好ましい。

【0039】一方、先に例示した方法によって上部金属領域を形成する場合には、当該上部金属領域にはアルカリ金属や仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属を含有させないことから、合金領域を形成する場合よりも容易に、酸素の存在濃度を1at%以下にすることができる。

【0040】真空蒸着法によって陰極を形成する場合、得られる膜（合金領域および上部金属領域）の厚さの均一性および基板以外に付着することによるロスを考慮すると、基板と蒸発源との間の距離は15～50 cmとすることが好ましい。

【0041】なお、本明細書でいうアルカリ金属およびアルカリ土類金属についての上記の「蒸着速度」は、後述する有機物層へのこれらの金属の付着確率が1ではないことから、実際に製膜される堆積速度を意味しているわけではない。本発明者らの検討から、前記の付着確率

は著しく小さいことが判明した。したがって、本明細書でいう前記の「蒸着速度」は、膜厚計付近の蒸発金属の濃度（蒸気圧）を意味している。

【0042】また、合金領域を形成するにあたっては、製膜時の雰囲気中の水ガスが酸素の供給源ともなり得ることから、当該水ガスの分圧についてもできるだけ低く抑えることが好ましい。そのためには、水に対して有効な排気速度を有するポンプであるクライオポンプを備えた製膜装置あるいは液体窒素等によって冷却されるトラップ機構を有する排気系を備えた製膜装置を使用することが好ましい。

【0043】本発明の有機EL素子は、上述のようにして形成することができる前述の陰極を備えたものであればよく、その層構成については有機EL素子として機能するものであれば特に限定されるものではない。有機EL素子の層構成としては種々のものがある。透明基板上に形成され、かつ、当該透明基板を光取り出し面とするタイプの有機EL素子の層構成の具体例としては、例えば、前記の透明基板の積層順が下記（1）～（4）のものが挙げられる。なお、基板を光取り出し面としない場合には、基板上の積層順を下記（1）～（4）の逆とすることもできる。

- 【0044】（1）陽極／発光層／陰極
- （2）陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- （3）陽極／発光層／電子注入層／陰極
- （4）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極

【0045】上記（1）のタイプの有機EL素子および上記（1）とは積層順が逆のタイプの有機EL素子では発光層が本発明でいう単層構造の有機物層に相当し、上記（2）のタイプの有機EL素子および上記（2）とは積層順が逆のタイプの有機EL素子では正孔注入層および発光層が本発明でいう多層構造の有機物層に相当し、上記（3）のタイプの有機EL素子および上記（3）とは積層順が逆のタイプの有機EL素子では発光層および電子注入層が本発明でいう多層構造の有機物層に相当し、上記（4）のタイプの有機EL素子および上記

（4）とは積層順が逆のタイプの有機EL素子では正孔注入層、発光層および電子注入層が本発明でいう多層構造の有機物層に相当する。

【0046】発光層は、通常1種または複数種の有機発光材料によって形成されるが、有機発光材料と電子注入材料および／または正孔注入材料との混合物や、当該混合物もしくは有機発光材料を分散させた高分子材料等によって形成される場合もある。また、上述した層構成の有機EL素子の外周に当該有機EL素子を覆うようにして、有機EL素子への水分や酸素の侵入を防止するための封止層が設けられる場合もある。

【0047】本発明の有機EL素子では、陰極以外の層の材料については特に限定されるものではなく、種々の材料を用いることができる。基板も含めて、陰極以外の

各層について以下詳述する。

#### 【0048】（A）基板

基板を光取り出し面とする場合には、前述したように透明基板を用いる。この透明基板は、発光層からの発光

（EL光）に対して高い透過性（概ね80%以上）を与える物質からなっていればよく、その具体例としてはアルカリガラス、無アルカリガラス等の透明ガラスや、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフッ化ビニル、ポリアクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、非晶質ポリオレフィン、フッ素系樹脂等の透明樹脂、または石英等からなる板状物やシート状物、あるいはフィルム状物が挙げられる。どのような透明基板を用いるかは、目的とする有機EL素子の用途等に応じて適宜選択可能である。一方、基板を光取り出し面としない場合には、上述した透明基板以外のものについても基板として利用することができる。この場合の基板は無機物であってもよいし有機物であってもよい。

#### 【0049】（B）陽極

陽極の材料としては、仕事関数の大きい（例えば4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としてはAu等の金属、CuI、ITO、錫酸化物、亜鉛酸化物等の導電性透明材料が挙げられる。陽極は、蒸着法やスパッタ法等の方法で上記材料の薄膜を形成することにより作製することができる。発光層からの発光（EL光）を陽極側から取り出す場合、陽極における前記EL光の透過率は10%以上であることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

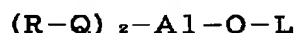
#### 【0050】（C）発光層

発光層の材料として使用する有機発光材料は、(a) 電荷の注入機能、すなわち、電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができ、陰極あるいは電子注入層から電子を注入することができる機能、(b) 輸送機能、すなわち、注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能、および(c) 発光機能、すなわち、電子と正孔の再結合の場を提供し、これらを発光につなげる機能、の3つの機能を併せもつものであればよいが、上記(a)～(c)の各機能それぞれについて十分な性能を併せもつことは必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性よりも大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適なものがある。有機発光材料としては、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物等を用いることができる。

【0051】上記の蛍光増白剤の具体例としては、ベンゾオキサゾール系では2，5-ビス（5，7-ジ-*t*-



ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアアゾール、4, 4'-ビス(5, 7-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4, 4'-ビス[5, 7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2, 5-ビス(5, 7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、2, 5-ビス[5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフエン、2, 5-ビス[5, 7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフエン、2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン、4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ピフェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサゾール、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-d]オキサゾール等が挙げられ、ベンゾチアゾール系では2, 2'-(p-フェニレンジピレン)-ビスベンゾチアゾール等が挙げられ、ベンゾイミダゾール系では2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等が挙げられる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック



(式中、Lはフェニル部分を含んでなる炭素数6~24の炭化水素を表し、O-Lはフェノラート配位子を表し、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、Rはアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回って結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す。)

で表される化合物等も、有機発光材料として用いることができる。

【0054】ここで、上記芳香族ジメチリデン系化合物の具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4'-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシリレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ピフェニレンジメチリデン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-t-ブチルフェニルビニル)ピフェニル、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ピフェニル等、およびこれらの誘導体が挙げられる。また、上記一般式(I)で表される化合物の具体例としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)等が挙げられる。

【0055】その他、上述した有機発光材料をホストとし、当該ホストに青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは前記ホストと同様の蛍光色素をドーブした化合物も、有機発光材料として好適である。有機発光材料として前記の化合物を用いた場合には、青

・ダイズ(1971)、第628~637頁および第640頁に列挙されている。

【0052】また、上記のスチリルベンゼン系化合物の具体例としては、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等が挙げられる。

【0053】さらに、上述した蛍光増白剤およびスチリルベンゼン系化合物以外にも、例えば12-フタロペリノン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、ナフタルイミド誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラジリン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、スチリルアミン誘導体、クマリン系化合物、国際公開報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、下記一般式(I)

【化1】

... (I)

色から緑色の発光(発光色はドーパントの種類によって異なる。)を高効率で得ることができる。前記化合物の材料であるホストの具体例としては、ジスチリルアリーレン骨格の有機発光材料(特に好ましくは例えば4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ピフェニル)が挙げられ、前記化合物の材料であるドーパントの具体例としては、ジフェニルアミノビニルアリーレン(特に好ましくは例えばN, N-ジフェニルアミノピフェニルベンゼン)や4, 4'-ビス[2-[4-(N, N-ジ-p-トリル)フェニル]ビニル]ピフェニル)が挙げられる。

【0056】上述した有機発光材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができるが、スパッタリング法以外の方法を適用することが好ましい。また、発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違

や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。さらには、樹脂等の結着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。

#### 【0057】(D) 正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料（以下「正孔注入材料」という。）は、正孔の注入性あるいは電子の障壁性を有しているものであればよく、例えば、従来より電子感光体の正孔注入材料として用いられているものを適宜選択して用いることができ、正孔の移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ （電界強度 $10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$ ）以上であるものが好ましい。正孔注入材料は、有機物および無機物のどちらでもよい。

【0058】具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン、アニリン系共重合体、導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、有機発光材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物、p型-Siやp型-SiC等の無機半導体等を挙げることができる。正孔注入材料としては、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物またはスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0059】上記ポルフィリン化合物の具体例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等が挙げられる。

【0060】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の具体例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-〔1, 1'-ビフェニル〕-4,

4'-ジアミン、2, 2-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 1-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン、ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル、N, N, N-トリ（p-トリル）アミン、4-（ジ-p-トリルアミノ）-4'-〔4（ジ-p-トリルアミノ）スチリル〕スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-（2-ジフェニルビニル）ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベン、N-フェニルカルバゾール、4, 4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニルのように2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、トリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス〔N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン等が挙げられる。

【0061】正孔注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層としての膜厚は特に制限されないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

#### 【0062】(E) 電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層の材料（以下「電子注入材料」という。）は、陰極から注入された電子を発光層に伝達する機能を有しているものであればよい。一般には、電子親和力が有機発光材料の電子親和力に比して大きく陰極の仕事関数（陰極が多成分の場合には最小のもの）に比して小さいものが望ましい。ただし、エネルギーレベルの差が極端に大きいところは、そこに大きな電子注入障壁が存在することになり、好ましくない。電子注入材料の電子親和力は、陰極の仕事関数あるいは有機発光材料の電子親和力と同程度の大きさであることが好ましい。電子注入材料は、有機物および無機物のどちらでもよい。

【0063】具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導

体、オキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報において発光層の材料として開示されている一連の電子伝達性化合物、オキサジアゾール環の酸素原子がイオウ原子に置換したチアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有したキノキサリン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体（例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウムおよびビス（8-キノリノール）亜鉛等や、これらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn, GaまたはPbに置き代わった金属錯体等）、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニンまたはこれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているもの、有機発光材料として示した前述のジスチリルピラジン誘導体、n型-Siやn型-SiC等の無機半導体等が挙げられる。

【0064】電子注入層は、上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。電子注入層としての膜厚は特に制限されないが、通常は5nm～5μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0065】以上説明したように、本発明の有機EL素子では、陰極以外の各層については基板も含めて種々の物質を利用することができ、その層構成、特に本発明という有機物層の層構成も種々の構成とすることができる。また、陽極、有機物層を構成する各層および陰極は、前述したように種々の方法によって形成することができるが、各層の形成にあたって真空蒸着法を用いれば、この真空蒸着法だけによって有機EL素子を形成することができるので、設備の簡略化や生産時間の短縮を図るうえで有利である。その際、目的とする有機EL素子が基板上に陽極、有機物層および陰極をこの順で順次形成したものである場合には少なくとも有機物層を構成する各層（当該有機物層が単層構造である場合を含む。）の形成から陰極の形成までを、また、目的とする有機EL素子が基板上に陰極、有機物層および陽極をこの順で順次形成したものである場合には陰極の形成から陽極の形成までを、それぞれ連続的に行う、すなわち、ある層A（陰極を構成する合金領域または上部金属領域である場合を含む。）の形成後から次の層B（陰極を構成する合金領域または上部金属領域である場合を含む。）を形成するまでの間に前記の層Aが空気に触れないようにして行うことが好ましい。

【0066】また、本発明の有機EL素子は、従来の有

機EL素子と同様に、素子への水分や酸素の侵入を防止するための封止層を有していてもよい。封止層の材料の具体例としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質および吸水率0.1%以下の防湿性物質、In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni等の金属、MgO, SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>, LiF, AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロポリエーテル等の液状フッ素化炭素および当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの等が挙げられる。

【0067】封止層の形成にあたっては真空蒸着法、スパインコート法、スパッタリング法、キャスト法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、反応性スパッタリング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法等を適宜適用することができる。封止層の材料として液状フッ素化炭素や当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたものを用いる場合には、基板上に形成されている有機EL素子（既に別の封止層があってもよい。）の外側に、当該有機EL素子との間に空隙を形成しつつ前記の基板と共同して有機EL素子を覆うハウジング材を設け、前記の基板と前記のハウジング材とによって形成された空間に前記の液状フッ素化炭素や当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたものを充填することによって封止層を形成することが好ましい。前記のハウジング材としては、吸水率の小さいガラスまたはポリマー（例えば三フッ化塩化エチレン）からなるものが好適に用いられる。ハウジング材を使用する場合には、上述した封止層を設けずに当該ハウジング材のみを設けてもよいし、ハウジング材を設けた後に、当該ハウジング材と前記の基板とによって形成された空間に酸素や水を吸着する吸着材の層を設けるか当該吸着材からなる粒子を分散させてもよい。

【0068】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

（1）有機EL素子の作製

25×75×1.1mmのサイズのガラス基板上に厚さ

100 nmのITO透明電極(陽極に相当)が形成されているもの(以下「陽極付き基板」という。)を用意した。この陽極付き基板を有機溶媒中で超音波洗浄した後、乾燥窒素ガスを吹き付けて、ITO透明電極の表面から有機溶媒を除去した。その後、UVオゾン洗浄を行って、ITO透明電極の表面から有機物を除去した。

【0069】水に対して有効な排気速度を有するクライオポンプを主排気ポンプとして備えている市販の真空蒸着装置(日本真空技術(株)製の高真空蒸着装置)を用い、かつ、当該真空蒸着装置の基板支持部付近に水や酸素等の残留ガスが基板に付着しないようにトラップ機構を設けて、洗浄済みの上記陽極付き基板の上(ITO透明電極が設けられている側の面上)に以下の条件で正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極をこの順で順次積層して、有機EL素子を得た。このとき、正孔注入層の形成から陰極の形成まで途中真空を破ることなく、1回の真空引きで有機EL素子を作製した。また、有機材料は全て精製済みのものを用い、蒸着開始時に脱ガスがなく不純物の発生もないようにした。

【0070】まず、第1の正孔注入層用の正孔注入材料として4, 4', 4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(以下「MTDATA」と略記する。)を用い、このMTDATAを蒸着時真空度 $1.0 \times 10^{-6}$  Torr以下、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$  nm/sの条件で蒸着させて、膜厚60 nmの第1の正孔注入層を形成した。このとき、上記の陽極付き基板は特に加熱も冷却もしなかった。次に、第2の正孔注入層用の正孔注入材料として4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(以下「NPD」と略記する。)を用い、このNPDを前記第1の正孔注入層形成時と同様の条件で蒸着させて、膜厚20 nmの第2の正孔注入層を形成した。

【0071】次いで、有機発光材料として4, 4'-ビス[2-[4-(N, N-ジ-*p*-トリル)フェニル]ビニル]ビフェニル(以下「DTAVBi」と略記する。)と4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下「DPVBi」と略記する。)とを用い、DTAVBiがDPVBiに対して2.5wt%となるようにこれらを二元同時蒸着して、膜厚40 nmの発光層を形成した。このときの蒸着時真空度、基板温度およびDPVBiの蒸着速度は、上述した第1の正孔注入層の形成時と同様にした。

【0072】次に、電子注入材料としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下「Alq」と略記する。)を用い、このAlqを上記した第1の正孔注入層の形成時と同様の条件で蒸着させて、膜厚20 nmの電子注入層を形成した。

【0073】次いで、AlとLiとからなるLi濃度10at%の合金母材を合金領域形成用の蒸着材料として用い、蒸着時真空度 $1.0 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着速度0.5

$\sim 1.0$  nm/sの条件で当該蒸着材料を蒸着させて、厚さ20 nmの合金領域を形成した。このとき、合金領域の形成に先立ち、上記の合金母材を当該合金母材の蒸発が起こらないように水晶振動子式膜厚計で監視しながら徐々に加熱して脱ガスを行った。脱ガス時の真空槽内の雰囲気気を四重極質量分析計で観察すると、水素ガスの成長の他に、蒸発源付近が熱放射によって加熱されたことによるCO<sub>2</sub>等のガスの成長が見られた。合金領域の形成は、CO<sub>2</sub>ガス等の脱ガスが収まったのを確認した後、水晶振動子式膜厚計で蒸発源からの合金のとびが観察されるまで更に蒸発源を加熱し、蒸発源シャッターを閉にした状態で空とばしを行いながら蒸着速度を徐々に上記の速度に近づけ、当該蒸着速度が目的とする速度で安定するように蒸発源へのパワー投入の制御を行って蒸着速度が安定したことを水晶振動子式膜厚計で確認した後に行った。

【0074】合金領域形成時の真空槽内の雰囲気気を四重極質量分析計で観察したところ、酸素ガスは水ガスの3%程度の分圧強度( $2.0 \times 10^{-9}$  Torr程度)であり、水ガスの分圧強度が減少して水素ガスが第一ピークとなっていることが確認された。合金領域の形成後、蒸発源用シャッターを素早く閉とし、合金母材への通電を切って、基板(合金領域まで形成した上記の陽極付き基板)を蒸着源から隔離した。

【0075】合金母材の温度が十分に下がった後、上部金属領域用の蒸着材料としてAlを用い、当該Alについての脱ガスを行ってから蒸着時真空度 $1.0 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着速度1.0 nm/s程度の条件で当該蒸着材料(Al)を蒸着させて、厚さ200 nmの上部金属領域を形成した。

【0076】上述した合金領域および上部金属領域を形成することにより、これら2つの領域からなる陰極が形成され、この陰極を形成したことにより、陽極(ITO透明電極)、正孔注入層(MTDATA層およびNPD層)、発光層(DTAVBiとDPVBiとからなる層)、電子注入層(Alq層)および陰極(Al-Liからなる合金領域およびAlからなる上部金属領域)が前記のガラス基板上に順次積層されている有機EL素子が得られた。この有機EL素子においては、正孔注入層、発光層および電子注入層が本発明でいう「有機発光材料を含有する発光層を備えた多層構造の有機物層」に相当する。

【0077】(2)有機EL素子の発光試験  
上記(1)で得られた有機EL素子の陽極-陰極間に6Vの直流電圧を印加したところ $1.23$  mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度 $128$  cd/m<sup>2</sup>の青色発光が得られた。このときの電力変換効率は $5.45$  lm/Wであった。また、目視および輝度計(ミノルタ社製のCS-100)で観測する限りでは発光面内に無発光点は認められず、発光の均一性に優れていた。上記の有機EL素子

を、初期輝度 $300\text{cd}/\text{m}^2$ の条件で乾燥窒素ガス雰囲気中において連続的に直流定電流駆動したところ、その輝度が半減するまでには2600時間という長時間を要した。この間、発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

#### 【0078】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして更にもう1個の有機EL素子を作製し、この有機EL素子を構成している陰極について、その組成を次のようにして分析した。すなわち、陰極側から陽極側に向けて $\text{Ar}^+$ イオンによって $1.5\text{nm}/\text{s}$ のスパッタレートでスパッタしてゆき、陰極表面を $10\text{nm}$ スパッタしてから1回目のAESおよびSIMSによる測定を行い、以降、上部金属領域については $15\text{nm}$ 毎に、また合金領域については $5\text{nm}$ 毎にスパッタを中止し、そのつどAESおよびSIMSによって組成分析を行った。SIMSでは試料表面にイオンを照射することから、測定の度毎に $5\text{nm}$ 程度、試料表面が削られる。スパッタおよび組成分析は、AESによって炭素の信号が観察される深さを目途に繰り返した。

【0079】なお、9回目のSIMS測定では当初の陰極表面から深さおよそ $170\sim 175\text{nm}$ の領域が測定され、11回目のSIMS測定では当初の陰極表面から深さおよそ $200\sim 205\text{nm}$ の領域が測定され、12回目のSIMS測定では当初の陰極表面から深さおよそ $210\sim 215\text{nm}$ の領域が測定され、13回目のSIMS測定では当初の陰極表面から深さおよそ $220\sim 225\text{nm}$ の領域が測定された。

【0080】その結果、上部金属領域および合金領域のいずれにおいてもAESでは酸素は検出されず、これらの領域における酸素の存在濃度は検出限界未満、すなわち $1\text{at}\%$ 未満であった。また、合金領域においてはAESではAlのみ検出され、Li濃度は検出限界( $1\text{at}\%$ )未満であった。SIMSによる陰極中のLi濃度についての測定結果を表1に示す。

#### 【0081】

【表1】

表1

陰極表面からの深さ (およその値; nm)	Li 濃 度 (at%)
0~175	検出限界以下
200~205	0.23
210~215	0.53
220~225	0.12

【0082】ここで、表1中の深さ $200\sim 205\text{nm}$ のデータは上部金属領域と合金領域との界面のデータであると考えられ、深さ $220\sim 225\text{nm}$ のデータは合金領域と電子注入層との界面のデータであると考えられる。したがって、合金領域にはほぼ $0.5\text{at}\%$ のLiが存在している。

#### 【0083】実施例2

##### (1) 有機EL素子の作製

合金領域を形成するにあたって、蒸着速度を $1.2\sim 1.3\text{nm}$ とし、かつ、当該合金領域の厚さを $50\text{nm}$ にした以外は実施例1(1)と全く同様にして、有機EL素子を作製した。合金領域形成時における蒸着時真空度および四重極質量分析計でみた当該形成時の真空槽内の雰囲気中の酸素ガスおよび水ガスの分圧強度は、それぞれ実施例1(1)におけるのと同様であった。

##### 【0084】(2) 有機EL素子の発光試験

上記(1)で得られた有機EL素子の陽極-陰極間に $6\text{V}$ の直流電圧を印加したところ $0.84\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、輝度 $68\text{cd}/\text{m}^2$ の青色発光が得られた。このときの電力変換効率は $4.21\text{lm}/\text{W}$ であった。また、目視および輝度計で観測する限りでは発光面内に無発光点は認められず、実施例1(1)で作製した有機ELと同様に発光の均一性に優れていた。上記の有機EL素子を実施例1(2)と同条件で連続駆動したところ、その輝度が半減するまでには2000時間という長時間を要した。この間、発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

##### 【0085】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして更にもう1個の有機EL素子を作製し、この有機EL素子を構成している陰極について、その組成を実施例1(3)と同様にして分析した。その結果、上部金属領域および合金領域のいずれにおいてもAESでは酸素は検出されなかった。SIMSによる合金領域中のLi濃度についての測定結果を表2に示す。

#### 【0086】

【表2】

表2

測定回数 (回目)	陰極表面からの距離 (およその値; nm)	Li 濃 度 (at%)
11	200~205	0.08
12	210~215	0.53
13	220~225	1.30
14	230~235	2.30
15	240~245	2.48
16	250~255	0.12

【0087】表2に示したように、合金領域にはほぼ $0.5\sim 2.5\text{at}\%$ のLiが存在している。確認のため、上記(1)における合金領域の形成条件と同条件で石英ガラス基板上に膜厚 $50\text{nm}$ のAl-Li合金層を形成し、その組成をICP分析により求めた。その結果、Liの濃度は $1.74\text{at}\%$ であり、SIMSによる上記の結果とほぼ一致した。

#### 【0088】比較例1

実施例1(1)と全く同様にして電子注入層まで形成した後、蒸着時真空度 $7.0 \times 10^{-7}$ Torr、総蒸着速度 $1.4 \sim 1.5$  nm/sの条件でMgとAgとをMg:Ag=10:1の原子数比で電子注入層上に蒸着させて、膜厚200 nmの陰極を形成した。陰極を形成するにあたっては、実施例1(1)と同様にして蒸着材料の脱ガスおよび空とばしを行った。この陰極まで形成することにより、有機EL素子が得られた。

【0089】上記の有機EL素子の陽極-陰極間に6Vの直流電圧を印加したところ $0.80$  mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度 $31$  cd/m<sup>2</sup>の青色発光が得られた。このときの電力変換効率は $2.1$  lm/Wであった。また、輝度計での観測により(?)、発光面内にはわずかに無発光点が認められた。この有機EL素子によって輝度 $120$  cd/m<sup>2</sup>程度の発光を得るために要する電圧は7Vであり、同一輝度域( $100$  cd/m<sup>2</sup>付近)における電力変換効率は実施例1および実施例2の各有機EL素子に比べて1/2以下であった。

【0090】この有機EL素子を実施例1(2)と同条

件で連続駆動したところ、ほぼ1000時間という比較的短時間のうちにその輝度が半減した。この間、発光色度は変化しなかったが、無発光点の増加がわずかに観測された。また、上記と同様にして更にもう1個の有機EL素子を作製し、この有機EL素子を構成している陰極について、その組成をAESにより求めた。その結果、MgおよびAg以外に、陰極と電子注入層との界面付近においてMg酸化物起源の酸素が3at%程度検出された。

【0091】比較例2および比較例3

合金領域を形成するにあたって、蒸着材料として下記表3に示すLi濃度のAl-Li合金母材を用い、蒸着速度を表3に示す速度とし、かつ、合金領域の厚さを表3に示す厚さとした以外は実施例1(1)と全く同様にして、比較例毎に有機EL素子を得た。なお、合金領域を形成するにあたっては、実施例1(1)と同様にして蒸着材料の脱ガスおよび空とばしを行った。

【0092】

【表3】

表3

	合金母材におけるLi濃度 (at%)	蒸着速度 (nm/s)	合金領域の厚さ (nm)
比較例2	15	0.5~1.5	20
比較例3	0.1	0.2~1.0	20

【0093】上記の各有機EL素子に6Vの直流電圧を印加したときの輝度および電力変換効率、ならびにこれらの有機EL素子を実施例1(2)と同条件で連続駆動したときに輝度が半減するのに要した時間(輝度半減時間)を下記表4に示す。さらに、実施例1(3)と同様

にしてSIMSによって求めた合金領域におけるLi濃度を表4に併記する。

【0094】

【表4】

表4

	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電力変換効率 (lm/W)	輝度半減時間 (時間)	Li濃度 (at%)
比較例2	43	3.71	800	10
比較例3	24	3.25	1200	0.05

【0095】表4に示したように、比較例2および比較例3の各有機EL素子は、合金領域におけるLiの濃度が本発明における限定範囲外のものであり、これらの有機EL素子の電力変換効率は実施例1および実施例2の各有機EL素子より低く、また、輝度半減時間も実施例1および実施例2の各有機EL素子より短いものであった。なお、比較例2および比較例3のいずれの有機EL素子についても、陰極においてはAESによる組成分析で酸素は検出されなかった。また、発光の均一性に関しては、これらの有機ELは良好なものであった。

【0096】比較例4

主排気系が油拡散ポンプであり、基板保持部付近にトラップ機構を有していない高真空蒸着装置を用い、かつ、合金領域形成時の蒸着時真空度を $5 \times 10^{-6}$ Torr、蒸着

速度を $1.5 \sim 3.0$  nm/sにした以外は実施例1

(1)と全く同様にして有機EL素子を得た。なお、合金領域形成時の真空槽内の雰囲気を入極質量分析計で観察したところ、水素ガスの分圧強度よりも水ガスの分圧強度の方が高く、当該水ガスの分圧強度が第一ピークであった。そして、この水ガスの分圧強度は実施例1(1)における合金領域形成時の5倍であった。

【0097】上記の有機EL素子に6Vの直流電圧を印加したときの輝度は $15.8$  cd/m<sup>2</sup>であり、このときの電力変換効率は $4.59$  lm/Wであった。また、この有機EL素子を実施例1(2)と同条件で連続駆動したところ、1000時間でその輝度が半減した。さらに、実施例1(3)と同様にして合金領域におけるLi濃度を求めたところ、 $4.2$  at%であった。ただし、合

合金領域と電子注入層との界面およびその近傍においてはAESによって1~2at%の酸素が検出されたので、合金領域における前記のLi濃度は当該界面およびその近傍における値を除外したものである。前記の酸素は、炭素のシグナルが同時に検出されなかったことから、有機物起源ではない。

【0098】上述のように、この有機EL素子の電力変換効率は実施例1および実施例2の各有機EL素子と同等ないしそれ以上であるが、輝度半減時間は上記のように1000時間と短い。また、当該有機EL素子には初期の段階で既に無発光点が存在した。これらの無発光点の存在は、合金領域と電子注入層との界面およびその近傍に1~2at%の酸素が存在していることに起因するものと推察される。そして、無発光点の数は素子の連続駆動によって増加し、個々の無発光点は素子の連続駆動によって拡大した。

#### 【0099】比較例5

比較例4で用いたと同じ高真空蒸着装置を用い、かつ、合金領域形成時の蒸着時真空度を $1 \times 10^{-6}$ Torr、蒸着速度を2.0~3.0nm/sにした以外は実施例1(1)と全く同様にして有機EL素子を得た。なお、合金領域形成時の真空槽内の雰囲気を四重極質量分析計で観察したところ、酸素ガスの分圧強度は水ガスの分圧強度のほぼ10%( $7.0 \times 10^{-7}$ Torr程度)であった。

【0100】上記の有機EL素子に6Vの直流電圧を印加したときの輝度は20cd/m<sup>2</sup>であり、このときの電力変換効率は4.63lm/Wであった。また、この有機EL素子を実施例1(2)と同条件で連続駆動したところ、1000時間でその輝度が半減した。さらに、実施例1(3)と同様にして合金領域におけるLi濃度を求めたところ、1.2at%であった。ただし、合金領域と電子注入層との界面およびその近傍においてはAESによって3at%の酸素が検出されたので、合金領域における前記のLi濃度は当該界面およびその近傍における値を除外したものである。前記の酸素は、炭素のシグナルが同時に検出されなかったことから、有機物起源ではない。

【0101】上述のように、この有機EL素子の電力変換効率は実施例1および実施例2の各有機EL素子と同等ないしそれ以上であるが、輝度半減時間は上記のように1000時間と短い。また、当該有機EL素子には初期の段階で既に無発光点が存在した。これらの無発光点の存在は、合金領域と電子注入層との界面およびその近傍に3at%の酸素が存在していることに起因するものと推察される。そして、無発光点の数は素子の連続駆動によって増加し、個々の無発光点は素子の連続駆動によって拡大した。

#### 【0102】実施例3

##### (1) 有機EL素子の作製

実施例1(1)と全く同様にして電子注入層まで形成し

た後、蒸着材料としてAlとLiとを用いた二元同時蒸着法により蒸着時真空度 $5.0 \times 10^{-7}$ Torr、Alの蒸着速度2.0nm/s、Liの蒸着速度0.01nm/sの条件で厚さ50nmの合金領域を形成した。当該合金領域を形成するにあたっては、実施例1(1)と同様にして各蒸着材料の脱ガスおよび空とばしを行った。その後、実施例1(1)と全く同様にしてAlからなる厚さ200nmの上部金属領域を形成して、有機EL素子を得た。

##### 【0103】(2) 有機EL素子の発光試験

上記(1)で得られた有機EL素子の陽極-陰極間に6Vの直流電圧を印加したところ1.63mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度167cd/m<sup>2</sup>の青色発光が得られた。このときの電力変換効率は5.36lm/Wであった。また、目視および輝度計で観測する限りでは発光面内に無発光点は認められず、実施例1(1)で作製した有機ELと同様に発光の均一性に優れていた。上記の有機EL素子を実施例1(2)と同条件で連続駆動したところ、その輝度が半減するまでにはほぼ2500時間という長時間を要した。この間、発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

##### 【0104】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして更にもう1個の有機EL素子を作製し、この有機EL素子を構成している陰極について、その組成を実施例1(3)と同様にして分析した。その結果、陰極においては実施例1(3)と同様にAESでは酸素は検出されなかった。また、SIMSによって測定した合金領域中のLi濃度は0.8at%であった。

#### 【0105】実施例4

##### (1) 有機EL素子の作製

上部金属領域形成用の蒸着材料としてPbを用い、かつ、上部金属領域形成時の蒸着時真空度を $1.2 \times 10^{-6}$ Torr、蒸着速度を2.0nm/sとした以外は実施例1(1)と全く同様にして、有機EL素子を得た。

##### 【0106】(2) 有機EL素子の発光試験

上記(1)で得られた有機EL素子の陽極-陰極間に6Vの直流電圧を印加したところ1.52mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度153cd/m<sup>2</sup>の青色発光が得られた。このときの電力変換効率は5.27lm/Wであった。また、目視および輝度計で観測する限りでは発光面内に無発光点は認められず、実施例1(1)で作製した有機ELと同様に発光の均一性に優れていた。上記の有機EL素子を実施例1(2)と同条件で連続駆動したところ、その輝度が半減するまでにはほぼ2450時間という長時間を要した。この間、発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

##### 【0107】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして更にもう1個の有機EL素子を作製し、この有機EL素子を構成している陰極につい



て、その組成を実施例1(3)と同様にして分析した。その結果、陰極においては実施例1(3)と同様にAESでは酸素は検出されなかった。また、SIMSによって測定した合金領域中のLi濃度は0.6at%であった。

#### 【0108】実施例5～実施例7

##### (1) 有機EL素子の作製

実施例1(1)と全く同様にして合金領域まで形成した後、蒸着材料としてそれぞれ下記表5に示す材料を用いた以外は実施例1(1)と同じ条件で厚さ200nmの

上部金属領域を形成して、実施例毎に有機EL素子を得た。

#### 【0109】(2) 有機EL素子の発光試験

上記の有機EL素子のそれぞれについて、陽極－陰極間に6Vの直流電圧を印加したときの輝度および電力変換効率、ならびに実施例1(2)と同条件で連続駆動したときにその輝度が半減するのに要した時間(輝度半減時間)を下記表5に示す。

#### 【0110】

##### 【表5】

表5

	上部金属領域 形成時の蒸着 材料	有 機 E L 素 子		
		輝 (cd/m <sup>2</sup> )	電力変換効率 (lm/W)	輝度半減時間 (時間)
実施例5	Ag	120	5.15	2400
実施例6	Zn	115	5.10	2500
実施例7	Sn	100	4.93	2300

【0111】表5に示したように、実施例5、実施例6および実施例7のいずれの有機EL素子においても、その電力変換効率は5.15lm/W、5.10lm/Wまたは4.93lm/Wと高い。また、これらの有機EL素子の輝度半減時間は2400時間、2500時間または2300時間と長い。さらに、これらの有機EL素子は、目視および輝度計で観測する限り発光面内に無発光点は認められず、実施例1(1)で作製した有機ELと同様に発光の均一性に優れていた。なお、実施例5、実施例6および実施例7のいずれの有機EL素子においても、連続駆動の間に発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

#### 【0112】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして実施例毎に更にもう1個の有機EL素子を作製し、これらの有機EL素子を構成している陰極について、その組成を実施例1(3)と同様にしてそれぞれ分析した。その結果、いずれの有機EL素子についても陰極においては実施例1(3)と同様にAESでは酸素は検出されなかった。また、SIMSによって測定した合金領域中のLi濃度は、実施例5の有機EL素子においては0.6at%、実施例6および実施例7の各有機EL素子においてはそれぞれ0.5at%であった。

#### 【0113】実施例8～実施例9

##### (1) 有機EL素子の作製

実施例1(1)と全く同様にして電子注入層まで形成した後、蒸着材料としてそれぞれ下記表6に示す合金母材を用い、かつ、蒸着速度を1.2～1.3nm/sとした以外は実施例1(1)と全く同様にして合金領域を形成した。この後、蒸着材料としてそれぞれ下記表6に示す材料を用い、かつ、蒸着速度を1.5nm/sとした以外は実施例1(1)と全く同様にして上部金属領域を形成して、実施例毎に有機EL素子を得た。

#### 【0114】

##### 【表6】

表6

	合金領域形成時の合金母材		上部金属領域 形成時の蒸着
	組 成	Li 濃 度	
実施例8	Sn-Li	0.5	Sn
実施例9	Pb-Li	1	Pb

#### 【0115】(2) 有機EL素子の発光試験

上記の有機EL素子のそれぞれについて、陽極－陰極間に6Vの直流電圧を印加したときの輝度および電力変換効率、ならびに実施例1(2)と同じ条件で連続駆動したときにその輝度が半減するのに要した時間(輝度半減時間)を下記表7に示す。

#### 【0116】

##### 【表7】

表7

	輝 (cd/m <sup>2</sup> )	電力変換効率 (lm/W)	輝度半減時間 (時間)
実施例8	85	4.56	2400
実施例9	56	3.85	2200

【0117】表7に示したように、実施例8および実施

例9のいずれの有機EL素子においても、その電力変換



効率は4.56lm/Wまたは3.85lm/Wと高い。また、これらの有機EL素子の輝度半減時間は2400時間または2200時間と長い。さらに、これらの有機EL素子は、目視および輝度計で観測する限り発光面内に無発光点は認められず、実施例1(1)で作製した有機ELと同様に発光の均一性に優れていた。なお、実施例8および実施例9のいずれの有機EL素子においても、連続駆動の間に発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

#### 【0118】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして実施例毎に更にもう1個の有機EL素子を作製し、これらの有機EL素子を構成している陰極について、その組成を実施例1(3)と同様にしてそれぞれ分析した。その結果、いずれの有機EL素子についても陰極においては実施例1(3)と同様にAESでは酸素は検出されなかった。また、SIMSによって測定した合金領域中のLi濃度は、実施例8の有機EL素子においては2.5at%であり、実施例9の有機EL素子においては1.3at%であった。

#### 【0119】実施例10～実施例11

#### (1) 有機EL素子の作製

実施例1(1)と全く同様にして電子注入層まで形成した後、実施例10ではAlと仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属の1つであるCaとからなる合金母材(Caの濃度=5at%)を、実施例11ではAlと仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属の1つであるSrとからなる合金母材(Srの濃度=5at%)を蒸着材料としてそれぞれ用い、かつ、蒸着速度を1.2~1.3nm/sとした以外は実施例1(1)と全く同様にして合金領域を形成した。この後、実施例1(1)と全く同様にして上部金属領域を形成して、実施例毎に有機EL素子を得た。

#### 【0120】(2) 有機EL素子の発光試験

上記の有機EL素子のそれぞれについて、陽極-陰極間に6Vの直流電圧を印加したときの輝度および電力変換効率、ならびに実施例1(2)と同じ条件で連続駆動したときにその輝度が半減するのに要した時間(輝度半減時間)を下記表8に示す。

#### 【0121】

#### 【表8】

表8

	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電力変換効率 (lm/W)	輝度半減時間 (時間)
実施例10	60	4.93	2300
実施例11	87	4.85	2500

【0122】表8に示したように、実施例10および実施例11のいずれの有機EL素子においても、その電力変換効率は4.93lm/Wまたは4.85lm/Wと高い。また、これらの有機EL素子の輝度半減時間は2300時間または2500時間と長い。さらに、これらの有機EL素子は、目視および輝度計で観測する限り発光面内に無発光点は認められず、実施例1(1)で作製した有機ELと同様に発光の均一性に優れていた。なお、実施例10および実施例11のいずれの有機EL素子においても、連続駆動の間に発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

#### 【0123】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして実施例毎に更にもう1個の有機EL素子を作製し、これらの有機EL素子を構成してい

る陰極について、その組成を実施例1(3)と同様にしてそれぞれ分析した。その結果、いずれの有機EL素子についても陰極においては実施例1(3)と同様にAESでは酸素は検出されなかった。また、実施例10の有機EL素子についてSIMSによって測定した合金領域中のCa濃度は1.5at%であり、実施例11の有機EL素子についてSIMSによって測定した合金領域中のSr濃度は3.2at%であった。

#### 【0124】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば電力変換効率が高く、均一発光性に優れ、かつ、素子寿命の長い有機EL素子を容易に提供することが可能になる。